

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 2608863 C2

⑤① Int. Cl. 4:  
C08F 110/02

②① Aktenzeichen: P 26 08 863.1-44  
②② Anmeldetag: 4. 3. 76  
④③ Offenlegungstag: 8. 9. 77  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 1. 6. 89

DE 2608863 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

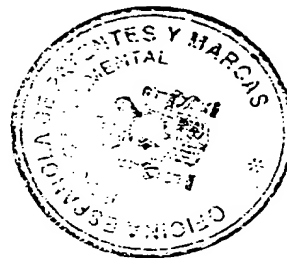
⑦② Erfinder:  
Sinn, Hansjörg, Prof. Dr., 2000 Norderstedt, DE;  
Mottweiler, Renke, Dr.; Andresen, Arne, 2000  
Hamburg, DE; Cordes, Hans-Günther, Dipl.-Chem.,  
2084 Rellingen, DE; Herwig, Jens, 2000 Hamburg,  
DE; Kaminsky, Walter, Dr., 2000 Schenefeld, DE;  
Merck, Alexander; Vollmer, Hans-Jürgen,  
Dipl.-Chem.; Pein, Joachim, Dipl.-Chem., 2000  
Hamburg, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 10 83 053  
DE-AS 10 24 715  
DE-AS 10 22 382  
DE-OS 17 45 027  
BE 5 51 283  
GB 8 69 492  
US 34 40 237  
US 31 28 266  
J. Polym. Sci. Bd.55, 1961, Nr.161, S.145-152;

⑤④ Verfahren zum Herstellen von Polyäthylen

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICA  
C/ ALFONSO XII, 1 - Madrid 28071



DE 2608863 C2

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Polyäthylen durch Polymerisation von Äthylen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100° C und Drücken des monomeren Äthylens im Bereich von 1 bis 10 bar, mittels eines Ziegler-Katalysatorsystems aus

- (1) einer Titan enthaltenden Verbindung sowie
- (2) einer Aluminium enthaltenden Verbindung.

Solche Verfahren sind in etlichen Varianten bekannt, wobei jeweils die eingesetzte Titan enthaltende Verbindung (1) von besonderer chemischer und/oder chemisch-physikalischer Art ist. Im gegebenen Zusammenhang repräsentative Publikationen sind die DE-AS 10 83 053, die BE-PS 5 51 283, J. Polym. Sci. Bd. 55 (1961), Nr. 161, Seiten 145 bis 152, die DE-OS 17 45 027, die DE-AS 10 22 382, die US-PS 31 28 266, die US-PS 34 40 237, die GB-PS 8 69 492 sowie die DE-AS 10 24 715.

Die Modifikationen in der Art der Titan enthaltenden Verbindung (1) werden vorgenommen, um bestimmte Ziele zu erreichen, z. B. die folgenden:

- (a) Katalysatorsysteme, die eine erhöhte Ausbeute an Polymerisat zu liefern vermögen, nämlich
  - (a<sub>1</sub>) Katalysatorsysteme mit einer erhöhten Produktivität, d. h. Systeme, bei denen die Menge an gebildetem Polymerisat pro Gewichtseinheit Titan enthaltender Verbindungen (1) erhöht ist bzw.
  - (a<sub>2</sub>) Katalysatorsysteme mit einer erhöhten Aktivität, d. h. Systeme, bei denen die Menge an gebildetem Polymerisat pro Gewichtseinheit Titan enthaltender Verbindung (1) und pro Zeiteinheit erhöht ist.
- (b) Katalysatorsysteme, durch die weniger bzw. kein Halogen in das Polymerisat eingebracht wird; – was zu erreichen ist, indem
  - (b<sub>1</sub>) die Ausbeute gemäß (a) gesteigert wird und/oder
  - (b<sub>2</sub>) Titan enthaltende Verbindungen (1) eingesetzt werden, die möglichst wenig bzw. kein Halogen enthalten.
- (c) Katalysatorsysteme, die ihre positiven Wirkungen auch bei relativ niedrigen Temperaturen entfalten; – was z. B. für Trockenphasenpolymerisationen von Bedeutung sein kann.
- (d) Katalysatorsysteme, durch welche die morphologischen Eigenschaften der Polymerisate in bestimmter Weise beeinflusst werden, etwa im Sinne einer einheitlichen Korngröße und/oder eines hohen Schüttgewichtes; – was z. B. für die technologische Beherrschung der Polymerisationssysteme, die Aufarbeitung der Polymerisate und/oder die Verarbeitbarkeit der Polymerisate von Bedeutung sein kann.
- (e) Katalysatorsysteme, die einfach und sicher herzustellen und gut handzuhaben sind; – z. B. solche, die sich in (inerten) Kohlenwasserstoff-Hilfsmedien zubereiten lassen.
- (f) Katalysatorsysteme, die es ermöglichen, bei Polymerisationen unter Einwirkung von Molekulargewichtsreglern, wie Wasserstoff, mit relativ geringen Mengen an Regler auszukommen; – was z. B. für die Thermodynamik der Verfahrensfüh-

rung von Bedeutung sein kann.

(g) Katalysatorsysteme, die auf spezielle Polymerisationsverfahren zugeschnitten sind; etwa solche, die z. B. entweder auf die spezifischen Besonderheiten der Suspensionspolymerisation oder auf die spezifischen Besonderheiten der Trockenphasenpolymerisation abgestimmt sind.

Nach den bisherigen Erfahrungen gibt es unter den mannigfachen Zielen etliche Ziele, die man durch Modifikationen in der Art der Titan enthaltenden Verbindung (1) nur dann erreichen kann, wenn man andere Ziele zurücksetzt.

Unter diesen Gegebenheiten ist man im allgemeinen bestrebt, solche Modifikationen zu finden, mit denen man nicht nur die gesteckten Ziele erreicht, sondern auch andere erwünschte Ziele möglichst wenig zurücksetzen muß.

In diesem Rahmen liegt auch die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung: Eine neue Art von Titan enthaltenden Verbindungen (1) aufzuzeigen, mit denen man gegenüber bekannten Titan enthaltenden Verbindungen (1) – unter vergleichbarer Zielsetzung – bessere Ergebnisse erreichen kann.

Insbesondere war es eine Aufgabenstellung zur vorliegenden Erfindung, eine neue Art von Titan enthaltenden Verbindungen (1) aufzuzeigen, die einerseits kein Halogen in das Polymerisat einbringt und andererseits erlaubt, durch einfache Maßnahmen das Molekulargewicht des Polymerisats über sehr weite Bereiche zu steuern.

Es wurde gefunden, daß die gestellte Aufgabe gelöst werden kann, wenn bei dem eingangs definierten Verfahren eingesetzt wird ein Katalysatorsystem aus

- (1) einem Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl,
- (2) einem Aluminiumtrialkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe sowie
- (3) Wasser

mit den Maßgaben,

- (i) daß das Molverhältnis (1) : (2) im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 50 und das Molverhältnis (2) : (3) im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 1 liegt, sowie
- (ii) daß man zunächst die Aluminium enthaltende Verbindung (2) mit dem Wasser (3) in einem inerten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel vereinigt, 10 Sekunden bis 60 Minuten bei Raumtemperatur beläßt und dann gemeinsam mit der Titan enthaltenden Verbindung (1) zur Polymerisation einsetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend das im Patentanspruch definierte Verfahren.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß mit der eingesetzten Titan enthaltenden Verbindung (1) kein Halogen in die Polymerisate eingebracht wird. Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens ist, daß es erlaubt, über die relative Menge des mit eingesetzten Wassers das Molekulargewicht der Polymerisate zu regeln, wobei steigende relative Mengen an Wasser zu sinkenden Molekulargewichten und zugleich zu stark steigenden Reaktionsgeschwindigkeiten führen et vice versa. Diesem Vorteil noch dominierend überlagert ist, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Molekulargewicht der entstehenden Polymerisate nicht nur über sehr weite Bereiche, sondern auch in einfachster Weise durch die Wahl der Polymerisationstemperatur

eingestellt werden kann: Steigende Polymerisationstemperaturen führen zu sinkenden Molekulargewichten, sinkende Polymerisationstemperaturen zu steigenden Molekulargewichten. Dieser Effekt geht so weit, daß nach dem neuen Verfahren – bei relativ hohen Temperaturen – flüssige Oligome bis – bei relativ niedrigeren Temperaturen – hochmolekulare Kunststoffe entstehen.

Dieser Sachverhalt ist aus dem Stand der Technik nicht herleitbar: So ist der DE-AS 10 83 053 ein Arbeiten mit Wasser oder einem Umsetzungsprodukt aus einem Aluminiumtrialkyl und Wasser fremd: auch ist hier Wasserstoff für die Regelung der Molekulargewichte maßgeblich. Gemäß der BE 5 51 283 sowie J. Polym. Sci. Bd. 55 (1961), Nr. 161, Seiten 145 bis 152 muß man, um Erfolg zu haben, mit einem Katalysatorsystem auf der Basis von Salzen oder Oxyalkylverbindungen des Bis(cyclopentadienyl)-titan arbeiten. Die DE-OS 17 45 027 verlangt das Arbeiten mit anderen Titanverbindungen sowie die Anwendung von Höchstdruck bei der Polymerisation. Die Verfahren aus der DE-AS 10 22 382, der US-PS 31 28 266 sowie der US-PS 34 40 237 arbeiten mit klassischen Ziegler-Systemen als Polymerisationsinitiatoren; d. h. die Regelungsbreite der Molekulargewichte ist relativ eng. Das nämliche gilt für die Arbeitsweisen gemäß der GB-PS 8 69 492 und der DE-AS 10 24 715.

Zu dem erfindungsgemäßen Verfahren ist zu bemerken, daß seine Besonderheit in dem eingesetzten neuen Katalysatorsystem liegt.

Unter Beachtung dieser Besonderheit kann das Verfahren ansonsten in praktisch allen einschlägig üblichen technologischen Ausgestaltungen durchgeführt werden, etwa als diskontinuierliches, taktweises oder kontinuierliches Verfahren, sei es z. B. als Suspensions-Polymerisationsverfahren, Lösungs-Polymerisationsverfahren oder Trockenphasen-Polymerisationsverfahren; – wobei es allerdings im letztgenannten Fall die größten Vorteile bringt. Die erwähnten technologischen Ausgestaltungen – mit anderen Worten: die technologischen Varianten der Polymerisation von Olefinen nach Ziegler – sind aus der Literatur und Praxis wohlbekannt, so daß sich nähere Ausführungen zu ihnen erübrigen.

Was die stoffliche Seite des neuen Katalysatorsystems betrifft, so ist noch das Folgende zu bemerken:

Als Titan enthaltende Verbindung dient das Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl.

Als Aluminiumtrialkyle mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe eignen sich die bei Ziegler-Katalysatorsystemen üblichen, z. B. Aluminiumtrimethyl, Aluminiumtriäthyl, Aluminiumtriisobutyl.

#### Beispiel 1

In einen stopfbuchslosen 1 l-Rührautoklaven wurden nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 350 ml vorgereinigtem Toluol bei 21° C 0,0026 Mol Wasser und 0,0052 Mol Trimethylaluminium gegeben. Nach 40 Minuten wurden 0,000125 Mol Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl hinzugefügt und 7 bar Äthylen (polymerisations-rein) aufgepreßt. Nach 90 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, das Polyäthylen abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 15,3 g

Molekulargewicht: 208 000 g/Mol.

#### Beispiel 2

In einen stopfbuchslosen 1 l-Rührautoklaven wurden nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 350 ml vorgereinigtem Toluol 0,0052 Mol Trimethylaluminium und 0,0026 Mol Wasser gegeben. Nach 40 Minuten wurden dann 0,000125 Mol Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl hinzugefügt, auf 50° C thermostatisiert und 7 bar Äthylen (polymerisations-rein) aufgepreßt. Nach 90 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, das Polyäthylen abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 19,25 g

Molekulargewicht: 90 000 g/Mol.

#### Patentanspruch

Verfahren zum Herstellen von Polyäthylen durch Polymerisation von Äthylen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100° C und Drücken des monomeren Äthylens im Bereich von 1 bis 10 bar, mittels eines Ziegler-Katalysatorsystems aus

(1) einer Titan enthaltenden Verbindung sowie

(2) einer Aluminium enthaltenden Verbindung.

**dadurch gekennzeichnet**, daß eingesetzt wird ein Katalysatorsystem aus

(1) einem Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl,

(2) einem Aluminiumtrialkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe sowie

(3) Wasser

mit den Maßgaben,

(i) daß das Molverhältnis (1) : (2) im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 50 und das Molverhältnis

(2) : (3) im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 1 liegt, sowie

(ii) daß man zunächst die Aluminium enthaltende Verbindung (2) mit dem Wasser (3) in einem inerten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel vereinigt, 10 Sekunden bis 60 Minuten bei Raumtemperatur beläßt und dann gemeinsam mit der Titan enthaltenden Verbindung (1) zur Polymerisation einsetzt.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**